



Images Description and Claims (10 Kb)

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT  
COOPERATION TREATY (PCT)

(11) WO 99/28111

(13) A1

(21) PCT/JP98/05361

(22) 27 November 1998 (27.11.1998)

(25) Japanese

(26) Japanese

(30) 9/343829

28 November 1997

JP

(28.11.1997)

(43) 10 June 1999 (10.06.1999)

(51)<sup>6</sup> B29C 49/04, B29C 49/22

(54) BLOW-MOLDED FOAM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(71) JSP CORPORATION [JP/JP]; 1-1, Uchisaiwai-cho 2-chome, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8580 (JP).

(72) GOKURAKU, Hiroyuki [JP/JP]; 202 Mezon Familu, 966-28, Nishikawada-cho,

(75) Utsunomiya-shi, Tochigi-ken 321-0151 (JP). KOGURE, Naohika [JP/JP];  
201 Mezondokyubu 'D', 808-1, Kamiyokota-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi-ken  
321-0106 (JP). KITAHAMA, Takashi [JP/JP]; 1126-5, Togami-cho,  
Utsunomiya-shi, Tochigi-ken 320-0856 (JP).

(74) HOSOI, Isamu; Ginzachikuyoutei Building, 8th floor, 19-3, Ginza 8-chome,  
Chuo-ku, Tokyo 104-0061 (JP).

(81) AU, BR, CA, JP, KR, NO, SG, US

(84) European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, LU, NL, SE)

Published

-- with international search report

(57) Hollow blow-molded foams are obtained by extruding a molten resin containing a foaming agent by means of an extruder to form a cylindrical foamed parison and disposing the parison in a mold to conduct blow molding. The above process has, however, failed in providing molded articles having a high expansion ratio and a large wall thickness, when the base resin used is a polypropylene resin. The process of this invention employs a base resin consisting mainly of a polypropylene resin and having a melt tension (MT) at 230 ° C of 10 gf or higher and a melt flow rate (MFR) of 0.5 g/10 min or higher. The process comprises adding a foaming agent to the base resin, melt-kneading the mixture at high temperature and high pressure with an extruder to give a foamable melt, extruding the melt through an annular die (5) and foaming the same to form a cylindrical foamed parison (4), subsequently closing molds (6, 6) to hold the soft parison (4) in the molds, and then blowing pressurized air from an air blowing nozzle (7) into the parison (4) to blow-mold it into a hollow shape conforming to the molds.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

## 再公表特許 (A 1)

(11)国際公開番号

第2部門第4区分

WO 99 / 28111

発行日 平成14年9月10日(2002.9.10)

(43)国際公開日 平成11年6月10日(1999.6.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 49/04  
49/22B 2 9 C 49/04  
49/22

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

出願番号 特願2000-523057( P2000-523057)  
(21)国際出願番号 P C T / J P 9 8 / 0 5 3 6 1  
(22)国際出願日 平成10年11月27日(1998.11.27)  
(31)優先権主張番号 特願平9-343829  
(32)優先日 平成9年11月28日(1997.11.28)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)  
(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, I T, L U, N L, S E), A U, B R, C A, J P, K R, N O, S G, U S

(71)出願人 株式会社ジェイエスピー  
東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル  
(72)発明者 極楽 広行  
栃木県宇都宮市西川田町966-28 メゾン  
ファミール202  
(72)発明者 小暮 直親  
栃木県宇都宮市上横田町808-1 メゾン  
ドキューブD棟201  
(72)発明者 北浜 卓  
栃木県宇都宮市砥上町1126-5  
(74)代理人 弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 発泡ブロー成形品及びその製造方法

## (57)【要約】

押出機により発泡剤を混合した熔融樹脂を押し出して筒状の発泡パリソンを形成し、このパリソンを金型内に配置してブロー成形することにより中空状の発泡ブロー成形品が得られる。この場合、基材樹脂としてポリプロピレン系樹脂を用いた場合には、発泡倍率が高く且つ成形品肉厚の大きな成形品を得ることができなかった。本発明は発泡ブロー成形品を製造するに当り、ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、230℃におけるメルトテンション (MT) が10gf以上、メルトフローレイト (MFR) が0.5g/10分以上の基材樹脂を用いる。この基材樹脂に、発泡剤を添加して押出機により高温高压下で熔融混練して発泡性熔融物とし、これを環状ダイス5より押出発泡させて筒状の発泡パリソン4を形成する。その後、金型6、6を型締めして軟化状態にあるパリソン4を金型6、6内に配置するとともに、該パリソン4の内部に気体吹き込み口7から加圧気体を吹き込んで、これを型通りの中空形状にブロー成形することによって発泡ブロー成形品を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】バリソンを所望形状にブロー成形してなる中空成形品であって、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂からなる発泡層を有し、上記発泡層を形成している樹脂の230℃におけるメルトテンション（MT）が5gf以上、メルトフローレイト（MFR）が1g/10分以上であるとともに、発泡層の平均気泡径が0.05～2.2mm、発泡層の平均厚みが0.5mm以上、発泡層の平均密度が0.30g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする発泡ブロー成形品。

【請求項2】発泡層の内層及び／又は外層に他の層が配置されている請求の範囲第1項記載の発泡ブロー成形品。

【請求項3】多層のバリソンを所望の形状にブロー成形してなる中空成形品であって、該中空成形品が、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂からなる平均密度が0.03～0.30g/cm<sup>3</sup>、平均厚みが0.5mm以上、平均気泡径が0.05～2.2mmの発泡層と；ロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂からなる、密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える発泡樹脂又は非発泡樹脂よりなり、該発泡層の内層及び／又は外層に配置される樹脂層とから構成されており、上記発泡層を形成している樹脂の230℃におけるメルトテンション（MT）が5gf以上、メルトフローレイト（MFR）が1g/10分以上であることを特徴とする発泡ブロー成形品。

【請求項4】発泡層の平均厚みが5～50mmである請求の範囲第1項又は第3項記載の発泡ブロー成形品。

【請求項5】発泡層の平均密度が0.03～0.25g/cm<sup>3</sup>である請求の範囲第1項又は第3項記載の発泡ブロー成形品。

【請求項6】密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える発泡樹脂又は非発泡樹脂よりなる樹脂層の平均厚みが1～7mmである請求の範囲第3項記載の発泡ブロー成形品。

【請求項7】発泡層の少なくとも外層に配置される、密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える発泡樹脂又は非発泡樹脂よりなる樹脂層を形成している樹脂の230℃におけるメルトテンション（MT）が5gf以上、メルトフローレイト（MFR）

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

本発明は、高い発泡倍率を有し、しかも成形品肉厚が大きい発泡ブロー成形品及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

従来より、ブロー成形を利用して発泡層を有する中空状の発泡ブロー成形品を得ることが行われている。発泡ブロー成形品を得る方法としては、従来より種々の方法が提案されているが、押出機により発泡剤と基材樹脂とを溶融混練し、これをダイスより押し出して形成された筒状の発泡バリソンを金型内に配置するとともに、該バリソンの内部に加圧気体を吹き込んでブロー成形する方法が一般によく用いられている。

このような発泡ブロー成形品は、断熱性、防音性、柔軟性等が要求される用途に利用されており、具体的には、ダクト、自動車部品、容器等の用途が挙げられる。これらの用途には3～30倍の発泡倍率のものが特に好適に用いられ例え、特公平3-59819号公報には、基材樹脂にポリスチレンやポリエチレンを用いた発泡層の発泡倍率が4～12倍の範囲にある発泡ブロー成形品が示されているが、成形品の耐熱性や剛性等を考慮すると、基材樹脂にはポリプロピレン系樹脂を用いるのが好ましい。

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂に用いて発泡ブロー成形品を得ようとしても、従来の技術では、好適とされる発泡倍率3～30倍、且つ厚み0.5mm以上の発泡ブロー成形品を得ることができなかった。例えば、高発泡倍率品を得ようとしている特開平8-72127号公報においても、得られる発泡ブロー成形品の発泡倍率はせいぜい3倍止まりであり、それよりも高発泡倍率のものを得るのは困難であり、発泡ブロー成形品の発泡層の厚みにおいてもせいぜい0.3mm程度のものしか得られず、それよりも高厚みのものを得るのは困難であった。

ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いた場合に、発泡倍率3倍以上、厚み0.5mm以上の発泡ブロー成形品を得ることができないのは、次の理由によるものと考えられる。

が1g/10分以上である請求の範囲第3項記載の発泡ブロー成形品。

【請求項8】ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、230℃におけるメルトテンション（MT）が10gf以上、メルトフローレイト（MFR）が0.5g/10分以上の基材樹脂に発泡剤を添加して押出機により高温高圧下で溶融混練して発泡性溶融物となし、該溶融物をダイスから低圧域に押し出して発泡層を有するバリソンを形成した後、軟化状態にある該バリソンを金型内に配置して該バリソンの内部に加圧気体を吹き込み、発泡層を有する中空成形品を得ることを特徴とする発泡ブロー成形品の製造方法。

即ち、基材樹脂と発泡剤との溶融混練物が押出機のダイスから低圧域に押し出される際には、基材樹脂に混練された発泡剤が膨張することによって発泡が行われるが、このとき基材樹脂の温度が高いとその粘度や溶融張力が低下して基材樹脂中に発泡剤を保持できなくなる。そのため、押出発泡時に基材樹脂から発泡剤が逃散して連続気泡の発泡バリソンとなってしまうり、最悪の場合には発泡そのものが不可能となってしまうり。また、逆に基材樹脂の粘度や溶融張力を高く維持するために基材樹脂の温度を低くすると、基材樹脂の結晶化が進行して十分且つ均一な発泡がなし得なくなってしまう。

従って、押出発泡は十分且つ均一な発泡が行われるとともに、基材樹脂が発泡剤を保持し得る粘弾性を示す温度で行う必要がある。発泡に適した粘弾性が得られる温度範囲は、樹脂の種類や発泡剤の量によって異なっており、一般にこの温度範囲を発泡適性温度範囲と称しているが、結晶化度の高いポリプロピレン系樹脂は、ポリスチレンやポリエチレン等のような他の樹脂に比べ、粘弾性が僅かな温度変化で大きく変化してしまう。

このように、ポリプロピレン系樹脂の発泡適性温度範囲はきわめて狭く、比較的低発泡の発泡倍率で発泡ブロー成形品を得ようとする場合には、添加する発泡剤の量に比べて基材樹脂の割合が多いため、樹脂の粘弾性が低くても発泡剤を十分に保持でき、押出温度を発泡適性温度範囲とすることが比較的容易となるが、高発泡の発泡ブロー成形品を得ようとして発泡剤の量を増やした場合には、発泡に耐え得るだけの粘弾性が維持できなくなってしまう。特にブロー成形においては、ダイスから押し出されたバリソンが型内で膨らまれるまで軟化状態にある必要があり、軟化状態を維持することにより発泡バリソンの自重によるドロウダウンの問題も発生するため、ドロウダウンを防止できる溶融粘度の関係から、発泡バリソンの押出温度は制限されてしまい、押出温度を発泡適性温度範囲とすることが更に困難となってしまう。

本発明者らは上記知見に基づき更に鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂に用いて発泡ブロー成形品を得るにあたり、従来の技術では困難とされていた高発泡倍率を有し、しかも成形品肉

厚が大きい発泡ブロー成形品を提供することを目的とする。

また本発明は発泡倍率が高く、成形品肉厚が大きい発泡ブロー成形品を容易に得ることができる発泡ブロー成形品の製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の明示

本発明は、バリソンを所望形状にブロー成形してなる中空成形品であって、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂からなる発泡層を有し、上記発泡層を形成している樹脂の230℃におけるメルトテンション(MT)が5gf以上、メルトフローレイト(MFR)が1g/10分以上であるとともに、発泡層の平均気泡径が0.05~2.2mm、発泡層の平均厚みが0.5mm以上、発泡層の平均密度が0.30g/cm<sup>3</sup>以下である発泡ブロー成形品である。

本発明は、上記発泡層の内層及び/又は外層に他の層が配置される構成をも包含する。この場合、他の層は樹脂、織布、不織布、金属箔、ゴム等から構成することができる。他の層が樹脂にて構成される場合には、樹脂材料としては、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂であって、密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える樹脂が好ましい。この密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える樹脂は発泡樹脂であっても、非発泡樹脂であってもよい。

また、この密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える樹脂は、230℃におけるメルトテンション(MT)が5gf以上であり且つメルトフローレイト(MFR)が1g/10分以上という性質を示すものが好ましく、更に該樹脂からなる樹脂層は平均厚み1~7mmの厚みを有することが好ましい。

本発明の発泡ブロー成形品を製造するに当たってはまず、ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、230℃におけるメルトテンション(MT)が10gf以上、メルトフローレイト(MFR)が0.5g/10分以上の基材樹脂に発泡剤を添加して押出機により高温高圧下で熔融混練して発泡性溶融物となし、該溶融物をダイスから低圧域に押し出して発泡層を有するバリソンを形成する。次いで、軟化状態にある該バリソンを金型内に配置して該バリソンの内部に加圧気体を吹き込み、発泡層を有する中空成形品を得る。

本発明の発泡ブロー成形品は、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂を基材樹脂としながらも従来にはなかった発泡倍率3倍以上、厚み0.5mm以上の

表皮層を発泡層の外側に積層する方法としては、バリソンを成形する為の金型内の内壁に予め該表皮層を取付けておき、その後、発泡バリソンを金型内に導入してブロー成形する方法が採用される。

本発明において多層構造の発泡ブロー成形品を製造するには、バリソンを形成するに際して各層を形成する基材樹脂をそれぞれ別々の押出機により熔融混練し、これらをダイス内で合流させてから低圧域に押し出して多層に形成されたバリソンを得、これにブロー成形を施せば良い。例えば、発泡層の外側に他の樹脂層を積層する場合には、他の樹脂層を形成する基材樹脂を他の押出機により熔融混練してなる溶融物を、ダイス内において発泡性溶融物の外側に合流させれば良い。

本発明において発泡ブロー成形品を製造するに当たり、押出機とダイスの間にアキュムレータを設けることが好ましい。

アキュムレータを設けることにより高い圧力で樹脂を押し出すことができ、樹脂の吐出量を増大できるものであり、発泡ブロー成形品の厚みと発泡倍率を大きくできると共に、ドロウダウンの防止を有効に図れる利点がある。

このアキュムレータを用いる方法は単層構造の発泡ブロー成形品を製造する場合だけでなく、多層構造の発泡ブロー成形品を製造する場合にも同様に適用することができる。

図5にはアキュムレータを用いる方法を採用して多層構造の発泡ブロー成形品を製造する方法が示されている。発泡層を形成する基材樹脂が供給される押出機11と、内層を形成する基材樹脂が供給される押出機12と、外層を形成する基材樹脂が供給される押出機13とが用意され、押出機11にはアキュムレータ14が、押出機12にはアキュムレータ15が、押出機13にはアキュムレータ16がそれぞれ連結され、これらのアキュムレータ14、15、16のラインを経由して溶融樹脂が多層環状ダイス17に供給されるようになっている。18は発泡剤供給ラインである。

各押出機11、12、13において樹脂を熔融混練した後、高温高圧条件下のアキュムレータ14、15、16内に各押出機11、12、13から所望容量の溶融樹脂を供給し、その後アキュムレータの可動ラムのストロークによって溶融

発泡層を有しているとともに耐熱性、断熱性、防音性、柔軟性、剛性等のような発泡ブロー成形品に要求される諸物性を十分に満足し、ダクト、自動車部品、容器、電化製品部材等の各種の用途に好適に使用することができるものである。

また、本発明の発泡ブロー成形品の製造方法によれば、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂を基材樹脂として形成された発泡倍率3倍以上、厚み0.5mm以上の発泡層を有し、且つ表面平滑性にも優れた、新規な発泡ブロー成形品を容易に得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、230℃におけるメルトテンション(MT)が10gf以上、メルトフローレイト(MFR)が0.5g/10分以上の基材樹脂に、発泡剤を添加して押出機により高温高圧下で熔融混練して発泡性溶融物とし、必要に応じてアキュムレータを押出機とダイスの間に設け、該溶融物を図1(a)に示すように環状ダイス5より押出発泡させて筒状の発泡バリソン4を形成した後、図1(b)に示すように金型6、6を型締めして軟化状態にあるバリソン4を金型6、6内に配置するとともに、該バリソン4の内部に気体吹き込み口7から加圧気体を吹き込んで、これを型通りの中空形状にブロー成形することによって発泡ブロー成形品を製造する。尚、図1は発泡ブロー成形品の一製造例を概念的に示す説明図であり、本発明において発泡ブロー成形品を製造する具体的な操作手順は図示するものには限られない。

本発明では上記したように、発泡性溶融物を押出発泡してなる単層の発泡バリソンにブロー成形を施して発泡ブロー成形品を製造し、該成形品が発泡層のみから構成されるようにしても良いが、発泡層の外側及び/又は内側には必要に応じて他の層(織布、不織布、金属箔、ゴム等樹脂層に限らない)を積層して多層構造に構成してもよい。その他の層としては、樹脂層、織布層、不織布層、金属箔層、ゴム層等が挙げられる。図2には、多層構造の発泡ブロー成形品の一例が示されている。そこに示される発泡ブロー成形品1は容器形態を有し、図2(b)に示されるように成形品1は、発泡層2と該発泡層2の外側に積層された熱可塑性樹脂からなる表皮層3との2層構造からなっている。尚、熱可塑性樹脂以外の

樹脂を押し出し、多層環状ダイス17に溶融樹脂を供給する。

多層環状ダイス17に溶融樹脂が供給されたとき、同時に環状ダイスの先端部のゲートが開き、図6に示すように、アキュムレータ14のライン23に連結された樹脂流路19と、アキュムレータ15のライン24に連結された樹脂流路20と、アキュムレータ16のライン25に連結された樹脂流路21とがそれぞれ吐出流路22と連通する。その結果、各樹脂流路から流れ出た3種の溶融樹脂が吐出流路22内で合流し、低圧域に押出される。これにより多層構造を有する筒状の発泡バリソン4が得られ、この発泡バリソン4を金型内に配置してブロー成形を行うことによって発泡ブロー成形品が製造される。

上記アキュムレータを使用する方法により、押出機が直接ダイスと連結された装置を使用する方法の問題、すなわちより高倍率、高厚みの発泡ブロー成形品を製造する際のダイス圧力の保持が難しいという問題を解決することができ、ダイス圧力を高く維持できるため、発泡剤の増量、環状ダイスの先端部のゲートの開度増大が可能となり、より高倍率、高厚みの発泡ブロー成形品を製造することができる。更に、アキュムレータを使用する方法は溶融樹脂の吐出速度を8~400kg/hr・cm<sup>2</sup>と格段に大きくすることができるため発泡バリソンのドロウダウンの問題を更に改善することができる。そのため、寸法的により大きな発泡ブロー成形品や内外面により高厚みの表面層を有する発泡ブロー成形品を得ることができる。

また、本発明の発泡ブロー成形品を多層構造とする場合、発泡層に積層する他の樹脂層は、基材樹脂に発泡剤を添加しないで形成される非発泡の樹脂層であることに限らず、発泡した樹脂層であっても良い。このような態様で発泡ブロー成形品を製造すれば、各発泡層の発泡倍率を異ならせることによって、得られる発泡ブロー成形品が外側と内側とで異なる弾性を示すようにすることができる。但し、発泡層に更に別の発泡層を積層する場合であっても、平均密度0.3g/cm<sup>3</sup>以下の発泡層は本発明において規定する平均気泡径、平均厚みの要件を満たしている必要がある。

基材樹脂の溶融物を押し出してバリソンを形成するに際し、発泡層やこれに積層される他の樹脂層を形成する基材樹脂には、気泡調整剤、離剤、流動性向上

剤、耐候剤、着色剤、熱安定剤、充填剤、帯電防止剤、導電性付与剤等の各種添加剤を必要に応じて適宜配合することができる。

本発明の発泡ブロー成形品は、少なくとも発泡層を有する中空成形品である。本発明では、上記発泡層はポリプロピレン系樹脂を主成分とし、230℃におけるメルトテンション（MT）が10gf以上、メルトフローレイト（MFR）が0.5g/10分以上の基材樹脂を発泡ブロー成形することにより成形品が得られるが、メルトテンション（MT）とメルトフローレイト（MFR）が上記値を示すポリプロピレン系樹脂（以下、「特定ポリプロピレン系樹脂」という）は、例えば、次のような方法によって得ることができる。

即ち、MTが小さい通常のポリプロピレン系樹脂（以下、特定ポリプロピレン系樹脂と区別するために、特定ポリプロピレン系樹脂を得るために用いる通常のポリプロピレン系樹脂を「原料ポリプロピレン系樹脂」という）と、1分間半減期温度（過酸化物の半減期が1分間となる温度）が原料ポリプロピレン系樹脂の融点よりも低い過酸化物と、主鎖切断防止剤とを水性媒体中に投入してこれらを攪拌し、過酸化物が分解してしまうのを強力抑え、少なくとも投入した過酸化物の全量の半分以上が残存するような温度と時間で、原料ポリプロピレン系樹脂に過酸化物と主鎖切断防止剤を含浸させ、次いで、使用した過酸化物の1分間半減期温度となる温度条件下で所定時間保持して過酸化物を分解せしめ、原料ポリプロピレン系樹脂を溶融させることなくゲル率が1%未満となるように、原料ポリプロピレン系樹脂を微架橋させる等の処理を施すことによって得ることができる。

上記方法において、原料ポリプロピレン系樹脂には、プロピレンホモポリマーやプロピレンと他のモノマー成分との共重合体を用いることができる。他のモノマー成分としては、エチレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3,4-ジメチル-1-ブテン、1-ヘブテン、3-メチル-1-ヘキセン等が挙げられる。共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でも良い。

共重合体を原料ポリプロピレン系樹脂に用いる場合、ポリプロピレン本来の特性が損なわれないように、他のモノマー成分は共重合体中に、ランダム共重合体

が透散し、連続気泡の発泡体しか得られなくなってしまう。また、メルトテンション（MT）が10gfに満たない場合には、従来技術として述べた通り発泡倍率3倍以上、厚み0.5mm以上の発泡ブロー成形品を得ることができない。

一方、メルトテンション（MT）が50gfを超えると、メルトフローレイト（MFR）が0.5g/10分を下回る傾向にあり、逆にメルトフローレイト（MFR）が30g/10分を超えるとメルトテンション（MT）が10gfを下回る傾向があり、良好な発泡ブロー成形品が得られなくなるおそれがある。このことを考慮すると、本発明において発泡層を得るために押出機に投入されるポリプロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂のメルトテンション（MT）は10～50gfであるのが好ましく、より好ましくは15～30gfであり、メルトフローレイト（MFR）は0.5～30g/10分であるのが好ましく、より好ましくは1～10g/10分、更に好ましくは2～10g/10分である。

本発明では、上記のような特定ポリプロピレン系樹脂をそのまま基材樹脂として用いても良いが、特定ポリプロピレン系樹脂には、他の樹脂成分を必要に応じて適宜混合することもできる。特定ポリプロピレン系樹脂に混合する他の樹脂成分としては、特定ポリプロピレン系樹脂を得るための一例として挙げた前述の方法において、原料ポリプロピレン系樹脂に混合できる他の樹脂成分として例示したのと同様のものや一般のポリプロピレン系樹脂を用いることができるが、基材樹脂中に含まれるポリプロピレン系樹脂以外の樹脂成分の割合が多くなると、ポリプロピレン系樹脂本来の特性が損なわれてしまう。このため、特定ポリプロピレン系樹脂を得るにあたって原料ポリプロピレン系樹脂に他の樹脂成分を混合する場合や、更には特定ポリプロピレン系樹脂にポリプロピレン系樹脂以外の他の樹脂成分を混合して基材樹脂を調製する場合には、70重量%以上、好ましくは80重量%以上の割合でそれらのポリプロピレン系樹脂が基材樹脂中に含まれるようにする。

また、特定ポリプロピレン系樹脂に他の樹脂成分等を混合して基材樹脂を調製する場合には、調製された基材樹脂のメルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）が本発明で規定する数値を示すように、他の樹脂成分を混合する割合を適宜調節する。

の場合には、0重量%以下、ブロック共重合体の場合には20.0重量%以下の割合で含有されているのが好ましい。

また、上記したような原料ポリプロピレン系樹脂は、単独で用いるのみならず、2種以上を混合して用いても良い。更に、原料ポリプロピレン系樹脂には、ポリプロピレン本来の特性が損なわれない範囲で、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体等のエチレン系樹脂、ブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂等の他の樹脂成分を必要に応じて混合しても良い。

上記方法において原料ポリプロピレン系樹脂を微架橋するために用いる過酸化物としては、例えば、ラウロイルパーオキサイド、m-トルオイル-ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（4-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等が挙げられ、これらのなかから1分間半減期温度が原料ポリプロピレン系樹脂の融点よりも低いものが選択される。

また、主鎖切断防止剤は、過酸化物によって原料ポリプロピレン系樹脂の主鎖が切断されるのを防止するためのものであり、例えば、メチルメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート等が用いられ、水性媒体としては、通常は界面活性剤を添加した水が用いられる。

但し、上記方法は特定ポリプロピレン系樹脂を得るための一例を示したものであり、本発明における発泡層を形成する基材樹脂に用いられるポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂は、上記方法で得られたものに限定されず、本発明で規定するメルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）を示す特定ポリプロピレン系樹脂が得られるものであればその特定ポリプロピレン系樹脂を得るための方法は特に問わないが、メルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）が本発明で規定する数値に満たない、発泡倍率3倍以上、厚み0.5mm以上の発泡層を形成することができない。

特に、メルトフローレイト（MFR）が0.5g/10分に満たない場合には、押出温度を高くしなければ樹脂の押し出しが困難となり、より高い温度で押し出しを行わなければならないため、樹脂の粘弾性が低下して基材樹脂から発泡剤

ここで、基材樹脂のメルトテンション（MT）は、例えば、株式会社東洋精機製作所製のメルトテンションテスターII型等によって測定することができる。具体的には、オリフィス径2.095mm、長さ8mmのオリフィスを有するメルトテンションテスターを用い、上記オリフィスから樹脂温度230℃、押出のピストン速度10mm/分の条件で樹脂を紐状に押し出して、この紐状物を直径4.5mmの張力検出用ブリーに掛けた後、5rpm/秒（紐状物の捲取り加速度：1.3×10<sup>-2</sup> m/秒<sup>2</sup>）程度の割合で捲取り速度を徐々に増加させていきながら直径50mmの捲取りローラーで捲取る。

本発明において、メルトテンション（MT）を求めるには、まず、張力検出ブリーに掛けた紐状物が切れるまで捲取り速度を増加させ、紐状物が切れたときの捲取り速度をR（rpm）を求める。次いでR×0.7（rpm）の一定の捲取り速度において、捲取りを再度行って張力検出用ブリーと連結する検出機により検出される紐状物のメルトテンション（MT）を随時的に測定し、縦軸にMT（gf）を、横軸に時間（秒）を取ったチャートに示すと、図3のように振幅をもったグラフが得られる。図3において、本発明におけるMTは、振幅の安定した部分の振幅の中央値（X）をとる。但し、捲取り速度が500（rpm）に達しても紐状物が切れない場合には、捲取り速度500（rpm）において捲取りを行って得られる値を紐状物のメルトテンション（MT）とする。尚、まれに発生する特異的な振幅は無視するものとする。また、メルトフローレイト（MFR）は、JIS K 7210に記載されている230℃、荷重2.16kgfで測定した値を採用するものとする。

本発明では発泡層を得るための基材樹脂として、ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、メルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）が上記値を示す特定ポリプロピレン系樹脂を用いることによって、該発泡層を厚み0.5mm以上、発泡倍率3倍以上のものとするのが可能となるが、単に特定のメルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）を示すポリプロピレン系樹脂を用いだけでは、一般のポリプロピレン系樹脂を用いて3倍未満の発泡層を形成したものとは比べ、得られる成形品の表面は凹凸が激しく外観が悪くなってしまい、また、バリソンの厚さが不均一になり、成形品の形状によっては成形が

困難になってしまうこともある。

これは、本発明で用いる高溶融強度の基材樹脂は、高発泡倍率化に寄与しているもののダイス内での流動性が悪く、ダイスから押し出される際に樹脂の流れに乱れが生じ、その影響でバリソン表面に凹凸が発生してしまうことに起因する（このような現象は一般に「メルトフラクチャ」と呼ばれる）。

メルトフラクチャによる凹凸の発生を無くすには、押出温度を高くして樹脂の粘弾性を下げ、その流動性を高めれば良いと思われるが、そのためには押出温度をかなりの高温とすることが必要である。押出温度を高温とすると樹脂の溶融強度が低下して、得られる押出発泡体において、気泡の破れや収縮が起こってしまい、ブロー成形に適した良好なバリソン、更には良好な成形品が得られなくなってしまう。

本発明において、ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、特定のメルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）を示す樹脂を基材樹脂に用いて発泡層を形成する場合、発泡剤としてSP値が6以上の揮発性発泡剤を用い、且つその添加量を基材樹脂1kgに対して0.1～2.0モルとすることが、メルトフラクチャ発生を防止する上で好ましい。

即ち、このような揮発性発泡剤を発泡剤として用い、これを特定量添加することで、揮発性発泡剤が基材樹脂に対して可塑化効果を示し、ダイス内での樹脂の流動性を向上させるためメルトフラクチャが起こることを防ぐことができ、また、樹脂が押し出されて発泡する際には、基材樹脂の高い溶融強度が発揮され、発泡が良好で且つメルトフラクチャによる表面の凹凸が少い発泡ブロー成形に適した良好なバリソンを得ることができ、その結果、得られる成形品も良好なものとなる。

上記揮発性発泡剤としては、例えば、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルブタンとイソブタンとの混合物、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、塩化メチル、塩化エチル等の塩化炭化水素、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン等のフッ化炭化水素等が挙げられる。これらの揮発性発泡剤は混合して用いることもできる。また、揮発性発泡剤の可塑化効果を妨げない範囲で、炭酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、アゾジカルボンアミド等

外観が、特に優れたものとなる。その理由は次のように考えられる。

即ち、揮発性発泡剤を用いた場合、その種類によっては発泡層の気泡が大きくなる傾向にある。そして、気泡が大きくなると、図4に示すように、発泡層の表面部における気泡8の頂点9と、隣接する気泡の間の谷状部分10との高低差が大きくなる。このため、発泡層の外側に他の層を設けない場合には特に支障はないが、前述のように発泡層2の外側に表皮層3等の外層を非発泡樹脂で設ける場合には、外層を形成する基材樹脂のMT及びMFRが上記値に満たないと、バリソン形成時やブロー成形時に、気泡の頂点部分に位置する非発泡層を形成する基材樹脂が発泡層の発泡力等によって押し追われ、押し退けられた樹脂は隣接する気泡の間の谷状部分に入り込む。その結果、外層に厚みムラが生じて成形品の外観を損ねてしまうだけでなく、ブロー成形時に外層の厚みムラに起因する伸びムラが発生し、場合によっては外層に穴があいて発泡層が部分的に表面に露出してしまうというような不具合が生じ、成形品の外観が劣るものとなってしまう場合がある。

ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、メルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）が上記値を示す基材樹脂を用いて外層を形成すれば、上記の如き不具合が回避でき、また、このような不具合をより効果的に回避するには、外層を形成する基材樹脂のメルトテンション（MT）は、10～30gfであるのがより好ましく、メルトフローレイト（MFR）は1～10gf/10分であるのがより好ましい。

また、本発明では発泡剤として分解型発泡剤を用いることもできる。但し、分解型発泡剤には揮発性発泡剤のような可塑化効果が期待できないので、そのままでは前述したようにバリソン表面にはメルトフラクチャによる凹凸が生じ、成形品の外観を損ねてしまう可能性が高い。そのような場合には、発泡層の外側に流動性の良好な基材樹脂を用いて外層を形成することで、発泡層に溶融強度の高い基材樹脂を用いた場合に、ダイスリップ付近ではダイスの壁面と樹脂との境界が外層の流動性の良好な樹脂で覆われているため流動性が確保でき、その結果、メルトフラクチャによる凹凸が減少し、分解型発泡剤を用いても外観良好なバリソンを得ることができ。

の分解型発泡剤、沸点が押出温度以下の各種アルコール等のような液体、又は炭酸ガス、窒素等の無機ガスを併用することもできる。

尚、SP値は凝集エネルギー密度（cal/cc）の平方根として求められる。

基材樹脂に対する揮発性発泡剤の添加量は、発泡剤の種類や所望の発泡倍率に応じて上記範囲内で適宜選択されるが、揮発性発泡剤の添加量が上記範囲に満たない場合には、基材樹脂に対する可塑化効果が十分とならず、上記範囲を超えてしまうとダイス内部で発泡が起こり、良好な発泡体を得られないという不具合が生じてしまう。これらの不具合がより生じ難くなるようにするには、揮発性発泡剤の添加量は基材樹脂1kgに対して0.2～1.5モルとするのが好ましい。

基材樹脂に対する可塑化効果が十分に発揮されるようにするためには、揮発性発泡剤はダイスから押し出されるまで基材樹脂中に溶存していることが重要である。また、所望の発泡倍率で発泡層を形成したバリソンには、基材樹脂がダイスから押し出されて発泡した後も揮発性発泡剤の大半が外部に逃散することなく、発泡層に生じた気泡中に残存していることがバリソン内部に気体を吹き込むブロー成形工程において、バリソンの伸び、気泡維持等の成形性を良好化させる。このため、揮発性発泡剤の種類やその使用量、更には得ようとしている発泡倍率によっても異なるが、本発明では、金型によるブロー成形後、金型から取り出した成形体の冷却（放熱）が完了後、速速にガスクロマトグラフィーで測定したときに、発泡層に残存する揮発性発泡剤の量が0.5～2.0重量%（揮発性発泡剤を含む発泡層の重量に対する揮発性発泡剤の重量）となるようにするのが好ましい。

本発明において発泡剤として揮発性発泡剤を用い、更に、図2（b）に示す一例のように、発泡層2の外側に非発泡樹脂からなる表皮層3等の外層を非発泡で設ける場合には、該外層を形成する基材樹脂として、ポリプロピレン系樹脂を主成分とし、230℃におけるメルトテンション（MT）が5gf以上であり、メルトフローレイト（MFR）が0.5gf/10分以上であるものを用いるのが好ましい。

上記の場合において、メルトテンション（MT）及びメルトフローレイト（MFR）が上記値のものを用いて外層を形成すると、得られる発泡ブロー成形品の

上記のように分解型発泡剤を用いる場合、外層のポリプロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂のメルトフローレイトは、1gf/10分以上、好ましくは、2gf/10分以上が好適である。MFRが1gf/10分より低い樹脂を用いた場合、ダイス内での外層の樹脂の粘度が高いため、流れが不均一になり、リップに詰まってしまい良好なバリソンが得られない。また、MFRの上限は一般に50gf/10minであり、MFRが高い場合には、成形に支障のない程度ではあるが、若干の凹凸がバリソンの表面に発生する虞がある。

分解型発泡剤としては、炭酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、アゾジカルボンアミド等の押出機内の温度で分解し、無機ガスを発生する分解型発泡剤が挙げられる。

また、密度0.3～0.03g/cm<sup>3</sup>の発泡層の外層及び/又は内層に密度0.3g/cm<sup>3</sup>を超える低発泡倍率の発泡層を形成する場合は、例えば、分解型発泡剤と通常のポリプロピレン系樹脂との組成物が外層及び/又は内層となるように共押出発泡する方法により低発泡倍率の発泡層を設けることができる。

尚、前述のアキュムレータを使用する方法によれば、発泡剤や樹脂の選択によらず、メルトフラクチャによるバリソン表面の凹凸発生を防止することができる。

本発明では、上記したようにして発泡ブロー成形品を製造するが、このような方法で得られた発泡ブロー成形品のなかでも、発泡層を形成している樹脂の230℃におけるメルトテンション（MT）が5gf以上、より好ましくは7～30gf、メルトフローレイト（MFR）が1gf/10分以上、より好ましくは2～10gf/10分であるとともに、発泡層の平均気泡径が0.05～2.2mm、発泡層の平均厚みが0.5mm以上、より好ましくは5～50mm、発泡層の平均密度が0.30g/cm<sup>3</sup>以下のものが、断熱性、防音性、柔軟性、耐熱性等のような発泡ブロー成形品に要求される諸物性を十分に満足し、ダクト、自動車部品、容器等の各種の用途に好適に使用することができる。特に、多層発泡ブロー成形品において、発泡層の内外両層に密度が0.3g/cm<sup>3</sup>を超える樹脂層を配置したものが、十分な厚み、十分な発泡倍率を有する良好な発泡層が形成されるため好ましく、更に、少なくとも外層に配置される樹脂層のメルトテンシ

ン (MT) が  $5 \text{ g/f}$  以上、メルトフローレイト (MFR) が  $1 \text{ g}/10 \text{ 分}$  以上のものとする。これにより、更に外観が向上し、またドローダウン防止の効果も期待できるため厚みの均一な発泡ブロー成形品が得られる。

多層発泡ブロー成形品において、密度が  $0.3 \text{ g/cm}^3$  を超える発泡樹脂又は非発泡樹脂よりなる樹脂層の平均厚みは  $0.02 \text{ mm}$  以上、好ましくは  $0.1 \text{ mm}$  以上、更に好ましくは  $1 \sim 7 \text{ mm}$  である。樹脂層の厚みが  $0.02 \text{ mm}$  未満の場合は成形品の表面に凹凸が発生し外観が悪くなる虞がある。一方、樹脂層の厚みが厚すぎると成形時に発泡層の冷却が不十分となり発泡層が収縮してしまい良好な発泡層が得られない虞がある。

ここで、発泡層を形成している樹脂のメルトテンション (MT) 及びメルトフローレイト (MFR) は、発泡層から切り取ったサンプル片を  $200^\circ\text{C}$  の真空オーブン中に  $15$  分程度入れることにより加熱溶解させて脱泡させた試料に基づき、前述したと同様の方法によって求めることができる。通常、前述の如き特定ポリプロピレン系樹脂等からなる基材樹脂の MT 及び MFR と該基材樹脂を発泡させて形成された発泡層を形成している樹脂の MT 及び MFR とを比較すると、発泡層を加熱溶解、脱泡して  $230^\circ\text{C}$  の温度条件下で測定して得られる該発泡層を形成している樹脂のメルトテンション (MT) の値は基材樹脂の値よりも多少低下しており、該発泡層を形成している樹脂のメルトフローレイト (MFR) の値は基材樹脂の値よりも多少上昇している。

また、本発明でいう発泡層の平均気泡径は、次のようにして求めるものとする。まず、バリソンの押出方向、バリソンの押出方向に対して垂直な断面方向のそれぞれの中心線 (図 2 (a) の I-I 線 (但し、金型 6、6 接合面と一致する面は避けることとする)、I-I'-I' 線) に沿って成形品 1 を切断して (成形品が対称形でない場合は中心線相当部分にて切断する)、ASTM-D3576 に準拠して、これらの断面を顕微鏡等を用いてスクリーン又はモニター等に拡大投影する等する。次いで、投影画像上の発泡層の厚さ方向、バリソンの押出方向、バリソンの押出方向と厚さ方向に対して直交する方向のそれぞれに相当する方向に直線 (バリソンの押出方向及びバリソンの押出方向と厚さ方向に対して直交する方向については曲線となる場合もある。) を引いて直線 (又は曲線) と交差する

剤の種類や添加量を調整してバリソンのドローダウン量を変えたり、ブロー比の変更や成形時の気体吹き込み圧力を制御することにより所望の平均気泡径及び気泡形状とすることができる。

また、本発明の発泡ブロー成形品にあっては、発泡層の平均気泡径以外にも、発泡層の平均厚みと発泡層の平均密度も特定の値を示すものであるが、発泡層の平均厚みが上記値に満たないと、特に断熱性等の発泡体特有の性質を成形品に付与することができなくなってしまう。

また、発泡層の平均密度が上記値を超えると、成形品が断熱性、防音性、柔軟性等に劣ったものとなり、本発明の目的が達成されない。発泡層の平均密度の下限は、通常  $0.03 \text{ g/cm}^3$  であり、密度がこれよりも小さくなると成形体の強度不足の点で好ましくない。このことを考慮すると、発泡層の平均密度は  $0.03 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$  であるのが好ましく、より好ましくは  $0.04 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$  である。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

#### 実施例 1

表 1 に示す発泡層基材樹脂 100 重量部に対して、クエン酸ナトリウム 5 重量%、タルク 10 重量%を配合したポリエチレンベースの気泡調整剤マスターバッチを 3 重量部混合したものを、口径 6.5 mm の押出機に供給し、揮発性発泡剤としてブタン (SP 値 6.6) を基材樹脂 1 kg に対して 0.43 モルの割合で上記押出機の途中から樹脂中に圧入混練して発泡性溶融物とした。次いで、該溶融物の温度を  $163^\circ\text{C}$  に調整し、ダイスから押し出して単層の発泡バリソンを得た。得られたバリソンは大きく発泡し、表面に気泡が見えるものの、バリソン表面はメルトフラクチャによる凹凸はなく、良好なものであった。

次に、得られたバリソンをダイス直下に位置する把手付 4 リットルボトル形状の金型内に配置して、型締め後バリソン内部に圧力  $500 \text{ g/cm}^2$  の加圧気体 (空気) を吹き込んでブロー成形を行ったところ、発泡層のみから構成された良好な発泡ブロー成形品が得られた。

得られた発泡ブロー成形品について、発泡層を形成している樹脂 (内層、外層

気泡の数をカウントする。そして、上記直線の長さ (拡大投影前の長さ) を気泡の数で除して得られた値を発泡層の厚さ方向、バリソンの押出方向、バリソンの押出方向と厚さ方向に対して直交する方向のそれぞれの平均気泡径とし、更にこれらを算術平均することによって得られる値を発泡層の平均気泡径とする。発泡層の厚み方向の平均気泡径は、バリソンの押出方向に対して垂直な断面方向の成形品の中心線 (図 2 (a) の I-I'-I' 線) に沿った断面から求めるものとする。

また、本発明でいう発泡層及び樹脂層の平均厚みは、バリソンの押出方向に対して垂直な断面方向の該 (図 2 (a) の I-I'-I' 線) 断面において  $10 \text{ mm}$  の間隔で厚みを測定し、その平均値を採用するものとし、発泡層の平均密度は、図 2 (a) の I-I'-I' 線に沿って発泡層から複数のサンプル片を切り取って、各サンプル片の重量 (g) を、該サンプル片を  $23^\circ\text{C}$  の水中に沈めて求められる体積 ( $\text{cm}^3$ ) で除した値を各サンプル片の密度とし、更にこれらを算術平均することによって得られる値を採用するものとする。

また、多層発泡ブロー成形品において発泡層の厚みが薄く発泡層のみのサンプル片の切り取りが困難な場合は該発泡ブロー成形品から発泡層を含む複数の多層構成のサンプル片を図 2 (a) の I-I'-I' 線に沿って切り取り、各サンプル片の厚みと体積と重量、各サンプルを構成している発泡層以外の各層の基材密度と厚みと体積に基づき各サンプル片の発泡層の密度を算出し、さらにこれらを算術平均することによって発泡層の平均密度を求めることができる。

本発明の発泡ブロー成形品において、発泡層の平均気泡径が上記範囲よりも大きいと、発泡ブロー成形品が断熱性や柔軟性に劣るものとなってしまう。また、発泡層の平均気泡径が上記範囲に満たないような成形品は、バリソンを形成する際にコルゲートが発生し、得られる成形品の外観が悪くなる等の不具合が生じてしまう。このような不具合をより効果的に回避するには、発泡層の平均気泡径は  $0.08 \sim 1.8 \text{ mm}$  であるのが好ましい。

また、発泡層の性能、特に断熱性、圧縮、曲げ特性等は、平均気泡径に加え、気泡の形状によっても大きく左右される。好ましい気泡形状は発泡層に付与しようとする性能によっても異なる。そして、平均気泡径及び気泡形状の調査は発泡

を有するものについては、それらについても) のメルトテンション (MT) およびメルトフローレイト (MFR) の値を前述した方法で求め、その結果を表 1 に示し、発泡層の平均気泡径、平均厚み (内層、発泡層、外層の各々の平均厚み)、発泡層の平均密度をそれぞれ前述した方法により求め、その結果を表 2 に示した。尚、以下の実施例、比較例においても同様にした。また、発泡剤として揮発性発泡剤を用いたものにあつては、ブロー成形し、金型から取り出した後、10 分後に発泡層中に残存する揮発性発泡剤の量をガスクロマトグラフィにより測定し、その結果を表 2 に併せて示した。

#### 実施例 2

表 1 に示す発泡層基材樹脂 100 重量部に対して、クエン酸ナトリウム 5 重量%、タルク 10 重量%を配合したポリエチレンベースの気泡調整剤マスターバッチを 3 重量部混合したものを、口径 6.5 mm の押出機に供給し、揮発性発泡剤としてブタン (SP 値 6.6) を基材樹脂 1 kg に対して 0.43 モルの割合で上記押出機の途中から樹脂中に圧入混練して発泡性溶融物とした。一方、表 1 に示す内層基材樹脂及び外層基材樹脂に着色剤を配合して、それぞれを口径 4.0 mm の 2 台の押出機に別々に供給して非発泡性溶融物とした。次いで、各押出機により溶融混練された溶融物を、発泡性溶融物の内側及び外側に非発泡性溶融物がダイス内で合流するようにダイスの上流部から注入するとともに、これらの温度を  $163^\circ\text{C}$  に調整した後、ダイスから押し出して内層/発泡層/外層の 3 層構成のバリソンを形成した。得られたバリソンは大きく発泡した発泡層を有しているとともに、バリソンの表面は平滑であり、良好なものであった。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例 1 と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例 3

表 1 に示す発泡層基材樹脂 100 重量部に対して、クエン酸ナトリウムを 40 重量%配合したポリエチレンベースの分解型発泡剤マスターバッチを 4 重量部混合したものを口径 6.5 mm の押出機に供給し、溶融混練して発泡性溶融物とした。一方、表 1 に示す内層基材樹脂及び外層基材樹脂に着色剤を配合して、それぞれを口径 4.0 mm の 2 台の押出機に別々に供給して非発泡性溶融物とした。次い



で、各押出機により溶融混練された溶融物を、発泡性溶融物の内側及び外側に非発泡性溶融物がダイス内で合流するようにダイスの上流部から注入するとともに、これらの温度を163℃に調整した後、ダイスから押し出して内層/発泡層/外層の3層構成のバリソンを形成した。得られたバリソンは大きく発泡した発泡層を有しているとともに、バリソンの表面にはメルトフラクチャによる凹凸はみられなかった。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例4

外層基材樹脂に表1に示すものを用いた以外は実施例3と同様にしてバリソンを形成した。得られたバリソンの発泡層は大きく発泡しているとともに、バリソンの表面にはメルトフラクチャによる凹凸がみられなかった。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例5

表1に示す発泡層基材樹脂100重量部に対して、クエン酸ナトリウム5重量%、タルク10重量%を配合したポリエチレンベースの気泡調整剤マスターバッチを3重量部混合したものを、口径6.5mmの押出機に供給し、揮発性発泡剤としてブタン(S.P値6.6)を基材樹脂1kgに対して0.43モルの割合で上記押出機の中から樹脂中に圧入混練して発泡性溶融物とした。一方、表1に示す外層基材樹脂に着色剤を配合して、口径4.0mmの押出機に供給して非発泡性溶融物とした。次いで、各押出機により溶融混練された溶融物を、発泡性溶融物の外側に非発泡性溶融物がダイス内で合流するようにダイスの上流部から注入するとともに、これらの温度を163℃に調整した後、ダイスから押し出して発泡層/外層の2層構成のバリソンを形成した。得られたバリソンの発泡層は大きく発泡しているとともに、表面が平滑な良好なものであった。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例6

一方、表1に示す内層基材樹脂及び外層基材樹脂に着色剤を配合して、それぞれを口径4.0mmの2台の押出機に別々に供給し、溶融混練して非発泡性溶融物とした。

次いで、該発泡性溶融物の温度を169℃、該非発泡性溶融物の温度を190℃に調整し、それぞれの押出機に連結されたアキュムレータに充填した。次に、各アキュムレータのラムを同時に押すと同時にダイス先端に配置されたゲートを開くことにより該溶融物をダイスから吐出速度30~45kg/hr・cm<sup>2</sup>で排出することによりバリソンを得た。この時、アキュムレータによりダイス内に注入された各溶融物はダイス先端付近に設けられたゲート付近で合流し、層状になってダイスより排出され、内層/発泡層/外層の3層構成のバリソンを形成した。得られたバリソンは大きく発泡した発泡層を有しているとともに、バリソン表面は平滑であり、良好であった。

次に、得られたバリソンを実施例6と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例10

発泡剤としてブタンを基材樹脂1kgに対して0.55モルの割合で口径6.5mmの押出機の中から樹脂中に圧入混練した以外は実施例8と同様な方法によりバリソンを得た。得られたバリソンは大きく発泡した発泡層を有しているとともに、バリソン表面は平滑であり、良好であった。また得られたバリソンを実施例6と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 比較例1

表1に示す発泡層基材樹脂100重量部に対して、クエン酸ナトリウム分解型発泡剤40重量%を配合したポリエチレンベースの分解型発泡剤マスターバッチを4重量部混合したものを口径6.5mmの押出機に供給し、溶融混練して発泡性溶融物とした。次いで、該溶融物の温度を163℃に調整し、ダイスから押し出してバリソンを得た。得られたバリソンは、ダイスからの押し出し直後に気泡が破泡、収縮してしまい、ほとんど発泡しなかった。更に、バリソンの表面には破泡によるささくれがみられた。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き

表1に示す発泡層基材樹脂100重量部に対して、気泡調整剤マスターバッチ(ベースレジン:低密度ポリエチレン、ステアリン酸ナトリウム5重量%、タルク10重量%マスターバッチ)3重量部を混合したものを、口径6.5mmの押出機へ供給し、発泡剤としてブタンを基材樹脂1kgに対して0.43モルの割合で口径6.5mmの押出機の中から樹脂中に圧入混練して発泡性溶融物とした。次いで、該溶融物の温度を169℃に調整し、アキュムレータに充填した。次に、アキュムレータのラムを押すと同時にダイス先端に配置されたゲートを開くことにより該溶融物をダイスから吐出速度30~45kg/hr・cm<sup>2</sup>で排出することによりバリソンを得た。得られたバリソンは大きく発泡し、表面に気泡が見えるものの、バリソン表面はメルトフラクチャによる凹凸はなく、良好であった。

次に、得られたバリソンをダイス直下に位置する水冷された円筒形状金型内に配置して、型締め後金型下方に取り付けられた気体吹き込み口からバリソン内部に圧力1000g/cm<sup>2</sup>の加圧気体(空気)を吹き込み、ブロー成形を行ったところ、発泡層のみから構成された良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例7

発泡剤としてブタンを基材樹脂1kgに対して0.55モルの割合で口径6.5mmの押出機の中から樹脂中に圧入混練した以外は実施例6と同様な方法によりバリソンを得た。得られたバリソンは大きく発泡し、バリソン表面はメルトフラクチャによる凹凸はなく、良好であった。また得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例6と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品が得られた。

#### 実施例8、9

表1に示す発泡層基材樹脂100重量部に対して、気泡調整剤マスターバッチ(ベースレジン:低密度ポリエチレン、ステアリン酸ナトリウム5重量%、タルク10重量%マスターバッチ)3重量部を混合したものを、口径6.5mmの押出機へ供給し、発泡剤としてブタンを基材樹脂1kgに対して0.43モルの割合で口径6.5mmの押出機の中から樹脂中に圧入混練して発泡性溶融物とした。次いで、該溶融物の温度を163℃に調整し、アキュムレータに充填した。

込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品は得られなかった。

#### 比較例2

表1に示す発泡層基材樹脂を用いた以外は実施例1と同様にしてバリソンを得た。得られたバリソンは、ダイスからの押し出し直後に気泡が破泡、収縮してしまい、ほとんど発泡しなかった。更に、バリソンの表面には破泡によるささくれがみられた。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、良好な発泡ブロー成形品は得られなかった。

#### 比較例3

表1に示す発泡層基材樹脂を用いた以外は比較例1と同様にして単層の発泡バリソンを得た。得られたバリソンは発泡層が大きく発泡しているものの、表面の凹凸が著しく、表面平滑性に乏しいものであった。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、バリソンの薄い部分が裂け、吹き込んだ加圧気体が漏れてしまて、成形品を得ることができなかった。

#### 比較例4

表1に示す外層基材樹脂を用いた以外は実施例3と同様にしてバリソンを得ようとしたところ、ダイス内での外層基材樹脂の流れが悪く、リップから外層基材樹脂が断続的にちぎれて押し出され、更にはリップ内部に詰まってしまい、バリソンを得ることができなかった。

#### 比較例5

表1に示す内層基材樹脂、外層基材樹脂を用いた以外は実施例3と同様にしてバリソンを得た。得られたバリソンは発泡層が大きく発泡しているものの、表面の凹凸が著しく、表面平滑性に乏しいものであった。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、バリソンの薄い部分が裂け、吹き込んだ加圧気体が漏れてしまて、成形品を得ることができなかった。

#### 比較例6

表1に示す内層基材樹脂、外層基材樹脂を用いた以外は実施例2と同様にしてバリソンを得た。得られたバリソンは発泡層が大きく発泡し、バリソン表面にはメルトフラクチャによる凹凸がみられないが、外層の厚みにムラがあり、ところどころ発泡層が露出していた。また、得られたバリソンの内部に加圧気体を吹き込んで、実施例1と同様にしてブロー成形を行ったところ、バリソン外層の厚みの薄い部分が裂け、吹き込んだ加圧気体が漏れてしまい、成形品は得られなかった。

#### 比較例7

発泡剤に1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a, SP値=5, 7) を基材樹脂1kgに対して0.43モル用いた以外は実施例1と同様にしてバリソンを得ようとしたが、ダイスから熔融樹脂と発泡剤とが分離して押し出され、バリソンを得ることができなかった。

上記実施例及び比較例で使用したブタン発泡剤はイソブタン33重量%とノルマルブタン67重量%との混合発泡剤である。

実施例、比較例に用いた基材樹脂の種類及び性状は表3に示す通りである。

表 1

		発泡層を形成している樹脂			内層を形成している樹脂			外層を形成している樹脂		
		基材樹脂の種類	WT (g)	MFR (g/10分)	基材樹脂の種類	WT (g)	MFR (g/10分)	基材樹脂の種類	WT (g)	MFR (g/10分)
実施例	1	A	6	4.5	—	—	—	—	—	—
	2	A	6	4.5	A	6	4.5	A	6	4.5
	3	A	6	4.5	C	0.4	8	C	0.1	8
	4	A	6	4.5	C	0.4	8	B	1	3
	5	A	6	4.5	—	—	—	A	6	4.5
	6	A	6	4.5	—	—	—	—	—	—
	7	A	6	4.5	—	—	—	—	—	—
	8	A	6	4.5	A	6	4.5	A	6	4.5
	9	A	6	4.5	A	6	4.5	E	0.4	8
	10	A	6	4.5	A	6	4.5	A	6	4.5
比較例	1	B	1	3	—	—	—	—	—	—
	2	B	1	3	—	—	—	—	—	—
	3	A	※	※	—	—	—	—	—	—
	4	A	※	※	C	※	※	D	※	※
	5	A	※	※	A	※	※	A	※	※
	6	A	※	※	C	※	※	C	※	※
	7	A	※	※	—	—	—	—	—	—

※成形品得られず測定せず

表 2

		発泡層の平均気泡径 (mm)	平均厚み (mm)			発泡層の平均密度 (g/cm <sup>3</sup> )	揮発性発泡剤の残量 (wt%)
			内層	発泡層	外層		
実施例	1	1.5	—	3	—	0.21	2.0
	2	0.9	0.3	9	0.3	0.15	2.2
	3	0.1	0.4	6	0.4	0.22	—
	4	0.1	0.4	7	0.4	0.23	—
	5	1.0	—	8	0.2	0.15	2.1
	6	1.5	—	5	—	0.17	2.0
	7	1.5	—	8	—	0.12	2.9
	8	0.9	0.4	6	0.4	0.23	2.2
	9	0.9	0.2	6	0.3	0.21	2.1
	10	1.0	0.5	11	0.3	0.19	3.0
比較例	1	0.3	—	4	—	0.52	—
	2	1.8	—	2	—	0.69	1.2
	3	※	—	※	—	※	—
	4	※	※	※	※	※	—
	5	※	※	※	※	※	—
	6	※	※	※	※	※	※
	7	※	—	※	—	※	※

※成形品得られず測定せず

表 3

基材樹脂の種類		WT (g)	MFR (g/10分)
A	モンテル社製 プロピレン系樹脂 SD 632	20	3
B	日本ポリオレフィン社製 プロピレン系ランダム共重合体 FD 231	1	3
C	出光石油化学社製 プロピレン単独重合体 J 7.0 OGP	0.4	8
D	出光石油化学社製 プロピレン単独重合体 E 150 GK	3	0.6
E	日本ポリオレフィン社製 プロピレン系ランダム共重合体 ET 2031	0.4	8

#### 産業上の利用可能性

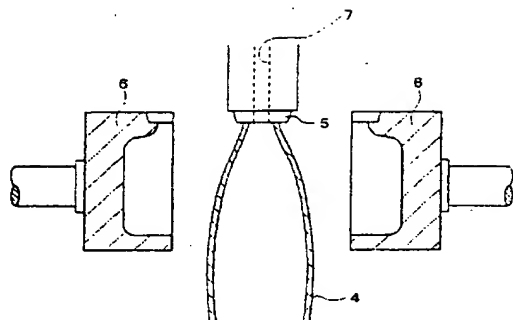
本発明はポリプロピレン系樹脂を主成分とする基材樹脂を用いて押出機により発泡押出してバリソンを形成し、このバリソンを金型に適用してブロー成形して発泡ブロー成形品を製造するものであり、製造された発泡成形品は耐熱性、剛性に優れ、ダクト、自動車部品、容器、電化製品部材等としての利用に有益なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

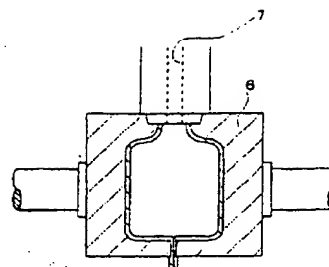
図1(a)、図1(b)は発泡ブロー成形品の一例を概念的に示す説明図、図2(a)は平均気泡径を測定する成形品切断部を示す説明図、図2(b)は本発明の発泡ブロー成形品の一例を示す図2(a)のI-I線断面図、図3はメルトテンションテスターのノズルから樹脂を紐状に押し出して、捲取り速度一定でこの紐状物を捲取りローラーで捲取ったときの張力をチャートに表した図、図4は発泡層の表面部を模式的に示す要部拡大断面図、図5はアキュムレータ付き押出機を概念的に示す説明図、図6はアキュムレータ付き押出機に取付けられる

ディスクの要部拡大断面図である。

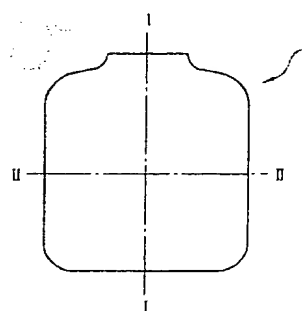
【図1(a)】  
Fig.1(a)



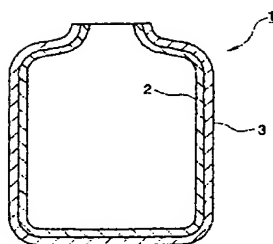
【図1(b)】  
Fig.1(b)



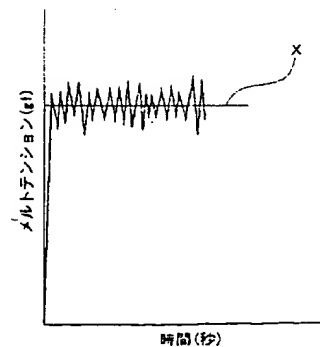
【図2(a)】  
Fig.2(a)



【図2(b)】  
Fig.2(b)



【図3】  
Fig.3

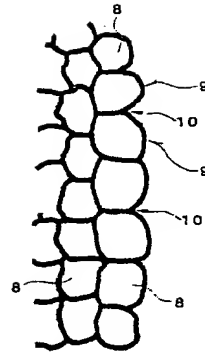


(34)

WO 99/28111

[圖 4]

Fig. 4

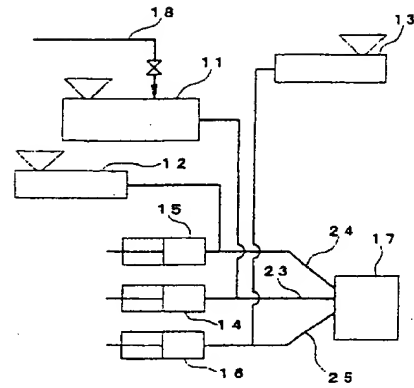


(35)

WO 99/28111

[圖 5]

Fig. 5

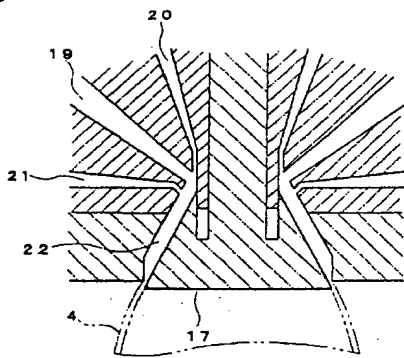


(36)

WO 99/28111

[圖 6]

Fig. 6



## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P98/05361
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
IPC [nt C] B29C 49/04, 49/22,		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
IPC [nt C] B29C 49/00 - 49/80 B29C 44/00 - 44/60 C08J 9/02 - 9/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926 - 1996 年 日本国公開実用新案公報 1971 - 1999 年 日本国実用新案登録公報 1996 - 1999 年 日本国登録実用新案公報 1994 - 1999 年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 3-59819, A (エクセル株式会社), 11. 9月. 1991 (11. 09. 91), 全文献 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 6-312449, A (昭和電工株式会社), 8. 11月. 1994 (08. 11. 94), 全文献 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 63, 236620, A (クラブ・カウテックス・マシー ネンバウ・ゲー・エム・ペー・ハー), 全文献&EP, 28197 1, A&US, 4874649, A&DE, 3708006, A& CA, 1287957, C	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22. 02. 99	国際調査報告の発送日 09.03.99
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4F 8109
日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区西が関三丁目4番3号	早野 公慈	電話番号 03-3581-1101 内線 3430

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05361

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 57, 197132, A (住友化学工業株式会社), 3. 1 2月. 1982 (03. 12. 82), 全文献&US, 45229 55, A&GB, 2099434, A&DE, 3220269, A &FR, 2506662, A&CA, 1190013, A&SE, 8203271, A	1-8
A	J P, 7, 2391, B (タイガースポリマー株式会社), 18. 1月. 1995 (18. 01. 95), 全文献 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 6, 322167, A (積水化学工業株式会社), 22. 1 1月. 1994 (22. 11. 94), 全文献 (ファミリーなし)	1-8

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

---

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**